& EPODOC (EPO

- PN DE10331393 A1 20050210
- Process to operate automotive petrol engine exhaust system by cracking unburned hydrocarbon residues prior to NOx selective catalytic reduction
- In a process to operate an automotive petrol engine with a selective catalytic reduction exhaust system, hydrocarbon (HC) residues in the exhaust gases are partially or wholly cracked and/or partially oxidized and converted into a more reactive form, prior to the NOx catalytic converter. - The process reduces emissions from both GDI and CNG motors and requires no introduction of additional fuel into the exhaust system. During the entire operating cycle the motor operates with a lambda value of one. The cracking process operates by selective formation of an HC fraction with 2-4 carbon atoms on a mineral catalyst that is a modified clay e.g. from the Smectite group.
- EC F01N3/20D
- ICO R01N3/20D3
- PA OPEL ADAM AG [DE]
- HUBIG STEFAN [DE]; MOENNIG RONNY [DE]; OSWALD HELMUT [DE]; ZIMA PETER [DE]
- DE10142800 A1 []: DE4404617 A1 [1
- DE20031031393 20030711
- PR DE20031031393 20030711
- DT *

O MPL/DERMENT

- AN 2005-144279 [16]
 - Process to operate automotive petrol engine exhaust system by cracking unburned hydrocarbon residues prior to NOx selective catalytic reduction
- AB DE10331393 NOVELTY in a process to operate an automotive petrol engine with a selective catalytic reduction exhaust system, hydrocarbon (HC) residues in the exhaust gases are partially or wholly cracked and/or partially oxidized and converted into a more reactive form, prior to the NOx catalytic converter.
 - DETAILED DESCRIPTION The process reduces emissions from both GDI and CNG motors and requires no introduction of additional fuel into the exhaust system. During the entire operating cycle the motor operates with a lambda value of one. The cracking process operates by selective formation of an HC fraction with 2-4 carbon atoms on a mineral catalyst that is a modified clay e.g. from the Smectite group.
 - USE Process for operated automotive petrol engine exhaust system.
 - ADVANTAGE The process reduces both nitric oxide emissions and fuel consumption.
- W PROCESS OPERATE AUTOMOTIVE GASOLINE ENGINE EXHAUST SYSTEM CRACK UNBURNT HYDROCARBON RESIDUE PRIOR SELECT CATALYST REDUCE
- PN DE10331393 A1 20050210 DW200516 F01N3/08 006pp
- MC E10-D01B E10-J02C3 E11-G02 E11-Q02 E31-H01 H06-C03B J04-E01 N06-A N06-B N07-L01C1 N07-L02C
- ¥22-Δ03.1 ¥22-Δ07
- DC E19 E36 H06 J04 Q51 X22
- PA (OPEL) OPEL AG ADAM
- HUBIG S; MOENNIG R; OSWALD H; ZIMA P
- AP DE20031031393 20030711
- PR DE20031031393 20030711





(10) DF 103 31 393 A1 2005.02.10

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen; 103 31 393.1

(22) Anmeldetag: 11.07.2003

(51) Int Cl.7: F01N 3/08

(43) Offenlegungstag: 10.02.2005

(71) Anmelder: Adam Opel AG, 65428 Rüsselsheim, DE (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 101 42 800 A1 DE 44 04 617 A1

(72) Erfinder:

Hubig, Stefan, 66646 Marpingen, DE; Mönnig, Ronny, 65183 Wiesbaden, DE; Oswald, Helmut, 55234 Albig, DE; Zima, Peter, Dr., 55130 Mainz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: Verfahren und Katalysator zur Reduzlerung der Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren

(57) Zusammenfassung: Ein kraftstoffsparendes Verfahren zur Reduktion der Stickoxid-Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit \$CR-Katalysatoren nutzt die Reaktion von aktiven HC-Verbindungen mit NO., indem die Kohlenwasserstoffe im Abgas vor dem Umsatz der Stickoxide in einem der SCR-Reaktion vorgelagerten Prozess wenigstens anteilsweise durch partielles katalytisches Cracken in eine aktivere Form überführt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Verminderung von bei Verbrennungsmotoren entstehenden Primärschadstoffen. Sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Reduzierung der Ernissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren und ein Katalysatordesign zur Durchführung des Verfahrens.

Stand der Technik

10002) Zur Verringerung des NO₂-Gehaltes im Abgas einer mit Luftüberschuß betriebenen Brennkraftmaschine ist das sogenannte Selective-Catalytic-Reduction-Verfahren (SCR-Verfahren) bekannt. Bei diesem Verfahren mid en einer Stelle stromaufwärts eines Katalysators dem Abgas ein selektiv wirkendes
Reduktionsmittel, zumeist durch Einspitzen, zugeführt, durch das in einer chemischen Reaktion das im
Abgas enthalten NO₂ in dem SCR-Katalysator zu
ökoneutraien Komponenten (N₂, O₂, H₂O) umgesetzt
werden kann. Das bekannte Verfahren wird zumeist
bei Dieselmotoren angewandt, wobei häufig wässrige Harnstofffösungen oder Harnstoff in pulverisierbarer Granalien-Form Verwendung finden.

[0003] Nachteilig ist, dass diese Reduktionsmittel zusätzlich on-board mitgeführt und gegebenenfalls aufbereitet werden müssen und oftmals hohe Anforderungen an die Meß- und Kontrollsysteme hinsichtlich der Komplexität und Funktionsbereitschaft unter korrodierenden Bedingungen stellen.

[0004] Aus diesem Grund hat sich die "active continuous reduction with hydrocarbons" (HC-deNO₂) zur Minderung von NO,-Emissionen in Fahrzeugen etabliert. Die mit den bekannten Katalysatoren und Verfahren erzielten Umsatzraten liegen jedoch deutlich unter 50% NO,-Effizienz. Nachteilig an diesem Verfahren ist die notwendige Bereitstellung oxidierbarer Abgasbestandteile (HC, CO) im Magerbetrieb. Hierbei kommen hauptsächlich zwei Verfahren zum Einsatz: Kraftstoffeindüsung vor dem Katalysator und kontrollierte Zündaussetzer zur Anreicherung des Abgasstromes mit reduzierenden Komponenten. DI-Benzinmotoren gestatten Doppeleinspritzungen als Möglichkeit zur HC-Anreicherung. Dieselmotoren gestatten auch eine nach spät verstellte Nacheinspritzung im Auslasstakt der Verbrennung, die hier mit Kraftstoffmehrverbrauch behaftet sind.

[0005] Wichtig ist dabei, die gemäß dem NQ.-Kennfeld berechnete Kraftstoffmenge zur Stickoxid-Reduzierung gleichmäßig vor dem SCR-Katalysator in den Abgasstrang einzudüsen. Jedoch gestaltet sich die Reduktionsmitteldosierung in sehr kleinen Flüssigkeitsmengen außerst anspruchsvoll, da einerseits maximale NQ,-Umsätze gewünscht werden, aber audererseits ein Durchbruch von nicht umgesetztem Reduktionsmittel unbedingt zu vermeiden ist. Problematisch ist der bei Überdosierung, insbesondere in unteren Teillastbetrieb und bei niedriger Abgastemperatur des Fahrzeuges entstehende HC-Schluof. Dieser resultiert wesentlich aus der zu geringen Wirksamket von Krattsforf als Reduktionsmittel.

100061 Aus dem vorstehend Ausgeführten ergibt sich zwangsläufig die Forderung, so wenig Kraftstoff wie möglich einsetzen zu müssen, um das Abgas mit oxidierbaren Komponenten anzureichern, zumal außerdem die Forderung nach einem minimalen durch das Verfahren bedingten Kraftstoffmehrverbrauch besteht. Im Rahmen immer weiter verschärfter Gesetzgebung werden die Schadstoffgrenzwerte zudem dramatisch abgesenkt. Schließlich verlangt auch die Einhaltung von CO - Emissionsgrenzen einen minimalen Reduktionsmittel-verbrauch. Trotzdem ist der unmittelbare Einsatz von Kraftstoff zur NO.-Reduktion systembedingt gegenüber alternativen Technologien aus Kostengründen und Gründen der Komplexität favorisiert, so dass ein Bedarf besteht, hochwirksame Varianten des SCR-Verfahrens auch für nicht-dieselgetriebene Fahrzeuge nutzen zu können.

Aufgabenstellung

[0007] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein verfahren sowie einen dafür geeigneten Katalysator zur Reduzierung der Emissionen nicht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren bereitzustellen, mit dem sowoht die Stückoxidemissionen als auch der Kraftstoffverbrauch gesenkt werden können.

[0008] Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, dass die Kohlenwasserstoffe im Abgas vor dem Umsatz der Stückoxide in einem der SCR-Reaktion vorgelagerten Prozess wenigstens antellsweise durch partielles katalytisches Cracken in eine aktivere Form überführt werden.

10009 Die höhere Aktivität der mindestens anteilsweise gecrackten HC-Komponenten sowie pattiell-oxidierten im Abgas führt zu deutlich höheren NG-Umsatzraten bei gleichzeitig vernignetten HG-Gehalt im Abgasstrom. Diese Vorteile können für alle Motorentypen realisiert werden, wobe bevorzube erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, dass die Emissionen von GDI- oder CNG-Motoren reduziert werden.

[0010] Ein weiterer bevorzugter Motor, mit dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgefohrt werden kann, ist der erdgasbetriebene CNG-Motor (Compressed Natural Gas). Der Erdgasmotor ist grundsätzlich mit einem Ottomotor vergleichbar. Beim CNG-Motor gelangt das komprimierte Gas über einen Druckreibert, der den Gasdruck reduziert, vom Gastank zu den Einblasventlien im Ansaugrohr. Die Gaszufuhr wird dabei elektronisch in Abhängigkeit von Last, Drehzahl, Temperatur und Lambda-Signal gesteuert. Beim Ausschalten der Zündung wird die Gaszufuhr durch ein Absperrventil unterbrochen.

[0011] Derzeit sind zwei verschiedene Konzepte für Erdgasmotoren auf dem Markt der stöchlometrisch betriebene Motor mit geregeltem Katalysator und gegebenenfalls Aufladung und Abgasrückführung sowie der Magermotor mit Aufladung und Oxidationskatalysator. Die stöchiometrische Verbrennung (λ = 1) läuft bei hohen Temperaturen ab, wodurch die Bildung von Stickstoffoxiden gefördert wird. Durch einen Drei-Wege-Katalysator können diese jedoch wieder reduziert werden. Dieses Konzept zeichnet sich besonders durch niedrige Emissionswerte (nach dem Katalysator) aus. Weitere typische Merkmale sind der relativ niedrige Wirkungsgrad (34-36%), hohe Abgastemperaturen, beschränkte Aufladefähigkeit und hohe thermische Bauteilbeanspruchung. Beim Magerkonzept wird der Luftanteil im Gemisch erhöht, wodurch sich niedrigere Verbrennungstemperaturen und damit niedrigere NO,-Rohemissionen ergeben. Bislang war jedoch nachteilig, dass im Mager-Betrieb der Finsatz eines 3-Wege-Katalysators nicht möglich ist und damit die realen NO,-Emissionen (nach dem ungeregelten Oxidationskatalysator) höher sind. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können diese Nachteile vermieden werden, wodurch sich die Vorteile des CNG-Motors im Magerbetrieb (gute Aufladefähigkeit, günstige Wirkungsgrade von 37-41%) umweltschonend nutzen lassen.

[0012] Im Unterschied zu herkömmlichen HC-delh-Q-Verfahren kann erfindungsgemäß auf die zusätzliche Eindüsung von Kraftstoff oder Maßnahmen zur HC-Anreicherung der Abgase verzichtet werden. Bevorzugte Verfähren sind daher dadurch gekennzeichnet, dass kein zusätzlicher Kraftstoff zu den Verbrennunsabgages zugegeben wird.

[0013] Dies ist deshalb möglich, well bei mager betriebenen und fremdgezündeten Brennkraftmaschinen das Verhättnis zwischen HC und NO, im Roh-Abgas in der Regel für den Reduktionsschrift ausreicht, zumal durch das erindungsgemäße Verfahren die Aktivität der HC-Komponenten erhöht wird.

10014] Zur Verbrennung der Kraftsoffe ist ein Gemisch aus Luft und Kraftsoffe forderlich. Luft ist ein
Gasgemisch, das zu 21 Vol.-% aus Sauerstoff besteht. Die weiteren Bestandteile sind überwiegend
Stickstoff sowie geringe Mengen von Edelgasen.
Eine vollständige Verbrennung von 1kg Kraftstoff erfordert etwa 14.5 kg Luft. Wird dem Motor exakt die
zur vollständigen Verbrennung erforderliche Luftmenge zugeführt, spricht man von stöchiometrischem Gemisch. Das Verhältnis zwischen der talsahlichen Luftberde unt dem dem bereitslichen Luftbe-

darf zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffs wird durch das Luftverhältnis Abeschrieben, das der Quotient aus zugeführter Luftmenge und theoretischem Luftbedarf ist.

[0015] Bei stochlometrischem Gemisch beträgt das Luftverhältnis λ = 1. Bei Luftberschuß (λ < 1) spricht man von magerem Luftverhältnis, bei Luftmangel (λ < 1) von fettem Luftverhältnis. Bei lenem homogenem Gemisch ist die Zündfähigkeit nur gewährleistet, wenn das Luftverhältnis etwa zwischen λ = 0.5 und λ = 1.4 vorzusweise bei λ = 1.2 liegt

[0016] Durch die stöchlometrische oder magere Betriebsweise werden die Schadstoffemissionen und der Kraftstoffverbrauch weiter gesenkt. Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, den Motor bei Luffüberschuß, d.h. bei A > 1, zu betreiben. Hierbei Können durchaus Werte von A > 2 eingestellt werden, besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen der Motor im kompietten Lastbereich bei A-Werten zwischen 1,0 > X < 3, insbesondere zwischen 1.01 und 1,40, betrieben wird.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft auch bei stöchiometrischer Verbrennung betrieben werden. Daher sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen der Motor im kompletten Lastbereich bei $\lambda = 1$ betrieben wird, ebenfalls bevorzügte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

[0018] Durch das erfindungsgemäße katalytische Aufspalten der Kohlenwasserstoffketten sowie einer beginnenden "O-Insertion" (partielle Oxidation) wird die Wirksamkeit der im Abgas ernhaltenen HC-Verbindungen zur NO_Reduktion deutlich erhöht. Vorzugsweise wird nach einem weiteren Merkmal der Erfindung das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung eine HC-Fraktion mit 2-4 Kohlenstoffatomen durchgeführt.

[0019] Beim katalytischen Cracken entstehen Alkan-Alkengemische, die in geringen Mengen auch Cycloalkane enthalten können. Im erfindungsgemäßen Verfahren fallen vorzugsweise Ethen/Ethan-Propen/Propan- und Buten/Butan-Mischungen an. Die ungesättigten Verbindungen in den Crackprodukent tragen dabei ebenfalls zur höheren Reaktivität bei der NO_x-Reduktion bei. Besonders aktiv und daher ab evorzugt sind C_x-Kohlenwasserstoffe, wobei unter diesen Propen/Propan bevorzugt sind und hierunter das Propen noch welter bevorzugt sit. Dieses ist weiterhin ein geeignetes Molekül, um partiell oxidierte Verbindungen wie Aldehvide zu bilden.

[0020] Als Katalysatoren, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, kommen beispielsweise solche auf natürlicher Basis (mineralische Katalysatoren) in Frage. Bevorzugte Katalysatoren sind dabei modifizierte Tonminerale, insbesondere modifizierte Tonminerale aus der Smectitgruppe. Unter diesen Mineralen ist der Montmorillonit, der Hauptbestandteil des Bentonits, der bedeutendste Vertreter

[0021] Als Bentonite bezeichnet man tonhaltige Gesteine, die durch die Verwitterung vulkanischer Asche entstanden sind. Die Eigenschaften der Bentonite werden durch das Tonmineral Montmorillonit bestimmt. Montmorillonit ist ein Aluminiumhydrosilikat, das zur Gruppe der Phyllosilikate gehört. Montmorillonit ist der Hauptvertreter in der Gruppe der Dreischichtsilikate, die auch als Smectite bezeichnet werden. In der Praxis werden Bentonit, Smectit und Montmorillonit als Synonyme für quellfähige Mehrschichtsilikate gebraucht. Bentonit kann desweiteren Begleitmineralien wie Quarz, Feldspat, Glimmer enthalten. Bei Dreischichtmineralen besteht die Elementarschicht aus zwei äußeren Tetraederschichten und einer inneren Oktaederschicht. Zu dieser Gruppe gehört der quellfähige sowie pillar-fähige Montmorillonit bzw. Bentonit.

[0022] Ein Montmorillonitkristall ist aus etwa 15 bis 20 Elsementarschichten aufgebaut. Zwischen diesen Schichten befinden sich neben dem Kristallwasser austauschfähige Kationen, die die negativen Überschußladungen des Gitters kompensieren. Diese sind lose an des Gitter gebunden und können durch andere Kationen oder aber auch durch positiv geladene organische Moleküle ersetzt werden. Bentonite bzw. Montmorillonite haben eine besondere Fähigkeit zum lonenaustausch und zur Anlagerung von positiv geladenen Teilchen. Die spezifische Oberfläche von Montmorillonit kann im gepillarten Zustand bis zu 300 m²/g betragen.

[0023] Man unterscheidet zwischen folgenden Bentoniten: Calciumbentonit, bei dem die Smectit-Gruppe fast ausschließlich mit Ca2+ oder Mg2+ -lonen in den Zwischenschichten belegt ist; Natriumbentonit (natürlicher Bentonit), bei dem die Smectit-Gruppe überwiegend mit Na2+ - Ionen in den Zwischenschichten belegt ist, es können aber auch zusätzlich Ca2+ oder Mg2+, NH4+ -lonen in verschiedenen Mengen vorhanden sein; Aktivbentonit, der ursprünglich ein Calciumbentonit ist, bei dem die originale Kationenbelegung der Zwischenschichten mittels alkalischer Aktivierung durch Na+lonen ausgetauscht werden: säureaktivierter Bentonit, bei dem die Smectitgruppe in einem speziellen Verfahren in Verbindung mit Säuren teilweise aufgelöst wird, wobei große Oberflächen geschaffen werden; Organobentonit, bei denen die Kationen der Zwischenschichten gegen polare, organische Moleküle (quaternäre Ammoniumverbindungen) ausgetauscht werden. Durch diese Hydrophobierung kann der Bentonit in polaren Flüssiakeiten auellen.

[0024] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren bevorzugt, bei denen das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2-4 Kohlenstoffatomen an mineralischen Kaalysatoren, vorzugsweise an modifizierten Tonmineralen, besonders bevorzugt an modifizierten gepillarten Tonmineralen aus der Smectitgruppe, durchgefiblt wird.

[0025] Alternativ können auch acide Zeolithe bzw. Silicate (Festkörpersäuren) als Katalysator eingesetzt werden, diese sind gegenüber den modifizierten Tonimineralen im erfindungsgemäßen Verfahren allerdings weniger bevorzugt bzw. haben weitere katalytische Funktionen. Die katalytisch besonders aktiven Zeolithe besitzen eine MFI-Struktur, wobei ZSM-Zeolithe wie ZSM-5 besonders bevorzugt werden. Diese weisen die allgemeine Summenformel $[Na_n(H_2Q)_{16}]$ $[Al_nSi_{98,n}Q_{192}]$ -MFI, n < 27 auf. Die die katalytische Aktivität erhöhende Modifizierung kann einerseits darin bestehen, die Natriumionen ganz oder teilweise gegen H* auszutauschen, um auf diese Weise acide Zeolithe zu erhalten, andererseits können die Zeolithe auch durch Metallbeladung modifiziert werden. Unter den Zeolithen, die als Katalysator verwendet werden können, sind besonders acide, metall-modifizierte (Cu, Fe) Zeolithe bevorzugt, da auf die Verwendung teurer und toxischer Edelmetalle verzichtet werden kann.

[0026] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren bevorzugt, bei denen das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HcErpiktion mit 2-4 Kohlenstoffatomen an aciden, metallfreien Zeolithkatalysatoren (Festkörpersäuren) durchgeführt wird. Dotterungen im ppm-oder ppb-Bereich fördern hierbei die Bildung partiell-oxidierter Species, wie Aldehvde

[0027] Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die HC-Fraktion in einer ersten Stufe über eine crackende Beschichtung und danach in einer zweiten Stufe über eine deNO,-aktive Beschichtung geführt wird. Beide Stufen lassen sich auch an einem Katalysator darstellen, wobei weiter bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, dass die beiden Stufen an einem Katalysator, wie Mehrbricksysteme oder Zonenbeschichtung, dargestellt werden. Erfindungsgemäß können als Basis sowohl der crackenden Beschichtung als auch der deNO,-aktiven Beschichtung modifizierte Tonminerale oder Zeolithe oder mesoporöse und/oder gepillarte Alumosilikate eingesetzt werden. Diese Materialien bieten den Vorteil geringer Kosten bei gleichzeitiger Umweltfreundlichkeit. Auf den Einsatz teurer und toxischer Edelmetalle im SCR-Verfahren der genannten Gattung kann somit vollkommen verzichtet werden.

100281 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden

Erindung ist ein Katalysator zur Durchführung des erindungsgemäßen Abgasreinigungsverfahrens. Ein solcher Katalysator weist mindestens eine Komponente auf, welche in der Lage ist, in einem der SCR-Reaktion vorgelagerten Prozess die im Abgasenthaltenen HC-Komponenten wenigstens anteilsweise durch partielles katalytisches Cracken in eine aktivere Form zu überführen. Zweckmäßgerweise werden sowohl das Cracken als auch die SCR-Reaktion innerhalb eines Bauteils durchgeführt.

[0029] Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren zur Durchführung des Verfahrens sind dadurch gekennzeichnet, dass als Basis sowohl der crackenden Beschichtung als auch der deNO_x-aktiven Beschichtung Zeolithe oder mesoporöse und/dodr geplialter Aluminosilikate vorgesehen sind.

[0030] Alternativ hierzu können die vorstehend beschriebenen katalytisch aktiven Verbindungen zum Cracken der Köhlenwasserstoffe, insbesondere die mineralischen Träger, vorzugsweise modifizierte Tommieralien, besonders bevorzugt modifizierte Tomnineralien aus der Smectitgruppe, als Basis für den Katalysator dienen.

100311 Es kann auch ein Katalysatordesign mit einem hochzelligen Substrat Verwendung finden, wobei die Beschichtungsarten für das Cracken und die HC-deNO, in einer bestimmten Anordnung entlang des Trägers aufgebracht sind. Besonders geeignet ist ein Katalysatordesign in Zonentechnik, bei dem am Katalysatoreintritt mehr crackende als deNO,-aktive Beschichtung und zum Katalysatoraustritt hin lokal mehr deNO,-aktive Beschichtung aufgebracht ist. Zur Katalysatorverteilung auf dem Träger werden prinzipiell aber keine Einschränkungen gemacht (getrennte Zonen. Mehrbricksystem oder Zonenverlauf). Werden die katalytisch aktiven Verbindungen zum Cracken der Kohlenwasserstoffe, insbesondere die mineralischen Träger, vorzugsweise modifizierte Tonmineralien, besonders bevorzugt modifizierte Tonmineralien aus der Smectitgruppe, als Basis für den Katalvsator benutzt, kann ein solcher Zonenverlauf dadurch realisiert werden, dass lediglich eine Beschichtung für die HC-deNO, auf den Träger aufgebracht wird.

[0032] Der Erfindung gelingt es durch ein geeignes Katalysatordesign, die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe in einem vorgelagerten Prozess für die SCR-Reaktion zu aktivieren, um damit eine si-chere Reduktion der Stickovide bei geringstem Verbrauch zu gewährleisten. Zusätzlich kann auf edenteallhältige Beschichtungen vollkommen verzichtet werden, da auch ein (Pt-haltiger) Oxidationskatalysator gegen Hc. um NH3-Schlung ertifallen kann.

Patentansprüche

- Verfahren zur Reduzierung der Emissionen incht-dieselgetriebener Motoren mit SCR-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe im Abgas vor dem Umsatz der Stickoxide in einem der SCR-Reeaktion vorgelagerten Prozess wenigstens anteilsweise durch partielles katalytisches Cracken und/oder partielle Oxidation in eine aktivere Form überführt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emissionen von GDI- oder CNG-Motoren reduziert werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch. gekennzeichnet, dass kein zusätzlicher Kraftstoff zu den Verbrennungsabgasen zugegeben wird.
- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Motor im kompletten Lastbereich bei λ -Werten zwischen 1,0 > λ < 3 betrieben wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Motor im kompletten I asthereich bei $\lambda = 1$ betrieben wird
- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das partielle ktalbytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2-4 Kohlenstoffatoren an mineralischen Katbysatoren, vorzugsweise am modifizierten Tomnineralen, besonders bevorzugt an modifizierten Tomnineralen aus der Smectifgruppe, durchgeführt wird.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das partielle katalytische Cracken durch selektive Bildung einer HC-Fraktion mit 2-4 Kohlenstoffatomen an aciden, metallfreien Zeolithkatelysatoren (Festkörpersäuren) durchgeführt wird, wobel ggf. eine Dotierung die Bildung partiell-oxidierter Kohlenwasserstoffe, wie Aldehyde, unterstützt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die HC-Fraktion in einer ersten Stufe über eine crackende Beschichtung und danach in einer zweiten Stufe über eine deN-O_x-aktive Beschichtung geführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Stufen an einem Katalysator, wie Mehrbricksysteme oder Zonenbeschichtung, dargestellt werden.
- Katalysator zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Basis sowohl der crackenden Be-

DE 103 31 393 A1 2005.02.10

schichtung als auch der deNO_x-aktiven Beschichtung Zeolithe oder mesoporöse und/oder gepillarte Aluminosilikate vorgesehen sind.

- 11. Katalysator nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch ein Katalysatordesign mit einem hochzelligen Substrat, wobei die Beschichtungsarten für das Cracken und die HC-deNO_x in einer bestimmten Anordnung entlang des Trägers aufgebracht sind.
- 12. Katalysator nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch ein Katalysatordesign in Zonentechnik, wobei am Katalysatoreintritt mehr crackende als deN-Q-aktive Beschichtung und zum Katalysatoraustritt hin lokal mehr deNO_x-aktive Beschichtung aufgebracht ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen